

LAMINATED POLYESTER FILM AND ITS PRODUCTION METHOD**Publication number:** JP2003246023 (A)**Publication date:** 2003-09-02**Inventor(s):** YANAGIBASHI MASATO; KUBOTA ARIMICHI; MIMURA TAKASHI**Applicant(s):** TORAY INDUSTRIES**Classification:****- international:** C08J7/04; B32B27/30; B32B27/36; C08J7/00; B32B27/30; B32B27/36; (IPC1-7); B32B27/30; B32B27/36; C08J7/04; C08L67/00**- European:****Application number:** JP20020046987 20020222**Priority number(s):** JP20020046987 20020222**Abstract of JP 2003246023 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated polyester film which is improved in adhesion to various coats and excellent in adhesion after passage of time, and to provide a method for producing the film. ; **SOLUTION:** In the laminated polyester film, a laminated film containing an acrylic resin as a main component and functional groups having nitrogen atoms is formed at least on one side of a polyester film. The N/C value of the surface of the laminated film measured by an X-ray photoelectron spectroscopy method is 0.01-0.1. The laminated polyester film can be produced by applying discharge processing to the laminated film formed at least on one side of the polyester film in a nitrogen atmosphere. ; **COPYRIGHT:** (C)2003,JPO

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-246023

(P2003-246023A)

(43) 公開日 平成15年9月2日 (2003.9.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	データベース* (参考)
B 3 2 B 27/30		B 3 2 B 27/30	A 4 F 0 0 6
27/36		27/36	4 F 1 0 0
C 0 8 J 7/04	CFD	C 0 8 J 7/04	CFD J
// C 0 8 L 67:00		C 0 8 L 67:00	
審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全 9 頁)			

(21) 出願番号 特願2002-46987(P2002-46987)

(22) 出願日 平成14年2月22日 (2002.2.22)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 柳橋 真人

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 窪田 有理

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

(72) 発明者 三村 尚

滋賀県大津市園山1丁目1番1号 東レ株

式会社滋賀事業場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 積層ポリエステルフィルムおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 各種被覆物との接着性を向上させると同時に、経時での接着性にも優れた積層ポリエステルフィルムとその製造方法を提供する。

【解決手段】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、アクリル樹脂を主たる成分とし窒素原子を有する官能基を有する積層膜が形成されてなる積層フィルムであって、該積層膜の表面におけるX線光電子分光法測定によるN/C値が0.01を超え0.1以下である積層ポリエステルフィルムである。この積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に形成された特定の積層膜に窒素雰囲気下で放電加工処理を行うことによって製造できる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、アクリル樹脂を主たる成分とし窒素原子を有する官能基を有する積層膜が形成されてなる積層フィルムであって、該積層膜の表面におけるX線光電子分光法測定によるN/C値が0.01を超え0.1以下であることを特徴とする積層ポリエステルフィルム。

【請求項2】 該積層膜の表面における表面自由エネルギー極性成分の値が10〜20mN/mであることを特徴とする請求項1に記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項3】 積層膜の主成分をなすアクリル樹脂のガラス転移温度が0〜50℃であることを特徴とする請求項1または2に記載の積層ポリエステルフィルム。

【請求項4】 ポリエステルフィルムの少なくとも片面に形成された積層膜に窒素雰囲気下で放電加工処理を行うことにより請求項1、2または3に記載の積層ポリエステルフィルムを製造することを特徴とする積層ポリエステルフィルムの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は積層ポリエステルフィルムの改良に関し、詳しくは、各種被覆物との接着性に優れたポリエステルフィルムに関するものである。

【0002】

【従来の技術】二軸配向ポリエステルフィルムは、寸法安定性、機械的特性、耐熱性、透明性、電気的特性および耐薬品性などに優れた性質を有することから、磁気記録材料、包装材料、電気絶縁材料、各種写真材料およびグラフィックアーツ材料などの多くの用途の基材フィルムとして広く使用されている。しかしながら、一般に、二軸配向ポリエステルフィルムは表面が高度に結晶配向しているため、各種被覆物との接着性に乏しいという欠点を有している。このため、従来からポリエステルフィルムの表面に種々の方法で接着性を与えるための検討がなされてきた。

【0003】接着性を付与する方法としては、基材フィルムであるポリエステルフィルムに、各種の易接着処理、例えばフィルム表面にコロナ放電処理、紫外線照射処理またはプラズマ処理などを行なう表面活性化法、酸、アルカリまたはアミン水溶液などの薬剤による表面エッチング法などが提案されている。また、上記処理以外の方法としては、フィルム表面に接着性を有するアクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ウレタン樹脂またはポリオレフィン樹脂などの各種樹脂をプライマー層として設ける方法などが提案されている。特に、アクリル樹脂をプライマー層として設ける場合には架橋剤を併用することにより易接着性をより向上できることが知られている（特開平9-11427号公報など）。さらに、ポリエステルフィルム上に被覆層を設け、該被覆層を放電加工処理した易接着性ポリエステルフィルムも提案されてい

る（特開昭58-5338号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記した従来の技術、特にアクリル樹脂系のプライマー層を用いたときでは、紫外線硬化型インキのように硬化収縮を伴うインキとの接着性及び溶剤型インキとの接着性を兼ね備えるという点において、未だ不十分なものであった。

【0005】かかる状況に鑑み、本発明は、このような欠点を改良し、従来なし得なかった各種被覆物との接着性を満足に保持し得る積層ポリエステルフィルムを提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】かかる目的を達成する本発明の積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に、アクリル樹脂を主たる成分とし窒素原子を有する官能基を有する積層膜が形成されてなる積層フィルムであって、該積層膜の表面におけるX線光電子分光法測定によるN/C値が0.01を超え0.1以下であることを特徴とするものであり、この積層ポリエステルフィルムは、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に形成された積層膜に窒素雰囲気下で放電加工処理を行うことによって製造できる。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明の積層ポリエステルフィルムの基材フィルムであるポリエステルフィルムにおいて、ポリエステルとは、エステル結合を主鎖の主要な結合鎖とする高分子の総称である。ここで、好ましいポリエステルとしては、エチレンテレフタレート、プロピレンテレフタレート、エチレン-2,6-ナフタレート、ブチレンテレフタレート、プロピレン-2,6-ナフタレート、エチレン- α , β -ビス(2-クロロフェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレート、エチレン- α , β -ビス(フェノキシ)エタン-4,4'-ジカルボキシレートなどから選ばれた少なくとも1種の構成成分を主要構成成分とするものを用いることができる。これらの構成成分は、1種のみを用いても、2種以上併用してもよい。中でも、品質、経済性などを総合的に判断すると、ポリエチレンテレフタレートまたはエチレンテレフタレートを主要構成成分とするポリエステルを用いることが好ましい。また、これらポリエステルには、更に他のジカルボン酸成分やジオール成分が一部、好ましくは20モル%以下の範囲で共重合されていてもよい。

【0008】更に、このポリエステル中には、各種添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、帯電防止剤および核剤などが、本発明の効果を損なわない範囲で添加されていてもよい。

【0009】上述したポリエステルの極限粘度(25℃

のo-クロロフェノール中で測定した)は、0.4～1.2dl/gが好ましく、より好ましくは0.5～0.8dl/gの範囲にあるものが本発明を実施する上で好適である。

【0010】上記ポリエステルフィルムは、二軸配向されたものであることが好ましい。二軸配向したポリエステルフィルムとは、一般に、未延伸状態のポリエステルシートまたはフィルムを長手方向および幅方向に各々2.5～5倍程度延伸し、その後、熱処理を施して、結晶配向が完了したものであり、広角X線回折で二軸配向のパターンを示すものをいう。ここで、延伸のタイミングは特に限定されないが、積層膜を設けたあとに二軸延伸する方法、あるいは、縦(フィルムの進行方向)延伸後に積層膜を設けさらに横延伸する方法が好ましく用いられる。

【0011】本発明の積層ポリエステルフィルムの厚みは、特に限定されるものではなく、本発明のフィルムが使用される用途に応じて適宜選択されるが、機械的強度、ハンドリング性などの点から、好ましくは1～500 μ m、より好ましくは5～300 μ m、特に好ましくは30～210 μ mである。また、得られたフィルムを各種の方法で貼り合わせて用いることもできる。

【0012】本発明の積層ポリエステルフィルムの基材フィルムとして白色ポリエステルフィルムを好適に用いることもできる。この白色ポリエステルフィルムは、白色に着色されたポリエステルフィルムであれば特に限定されるものではないが、白色度は65～150%が好ましく、より好ましくは80～120%である。また、光学濃度は100 μ m換算で、0.5～5が好ましく、より好ましくは1～3である。光学濃度が0.5未満の基材フィルムを使用した場合、隠蔽性が低下し、白色度が65%未満の場合はフィルムが汚れて見えることがある。

【0013】このような白色度と光学濃度を得る方法は特に限定されないが、たとえば無機粒子あるいはポリエステルと非相溶の樹脂の添加により得ることができる。ここで、添加量は特に限定されないが、無機粒子の場合、好ましくは5～35重量%、より好ましくは8～25重量%である。また、ポリエステルと非相溶の樹脂を添加する場合は、好ましくは3～35重量%、より好ましくは6～25重量%である。

【0014】該無機粒子の粒径は特に限定されないが、好ましくは平均粒径0.1～4 μ m、より好ましくは0.3～1.5 μ mのものが用いられる。具体的には、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、硫酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、アルミナ、チタン酸バリウム、タルク、クレーなどあるいはこれらの混合物を使用でき、これらの無機粒子は他の無機化合物、例えば、リン酸カルシウム、酸化チタン、雲母、ジルコニア、酸化タングステン、フッ化リチウム、フッ化カルシウムなどと併用し

てもよい。

【0015】上述のポリエステルと非相溶の樹脂としては特に限定されないが、例えば、ポリエチレンテレフタレートやポリエチレン-2,6-ナフタレートポリエステルとして使用する場合についていえば、アクリル樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、変性オレフィン樹脂、ポリブチレンテレフタレート系樹脂、フェノキシ樹脂およびポリフェニレンオキシドなどの1種以上を用いることができる。

【0016】非相溶の樹脂と上述した無機粒子とを併用してもよい。例えば、ポリエステルに無機粒子とポリエステルと非相溶の樹脂の両方を混合して2軸延伸し、内部に空洞を有した比重が0.5～1.3の白色ポリエステルフィルムは、基材フィルム自体が軽量化でき、印刷特性が向上するなどの長所を有しており、より好ましい。

【0017】また、白色ポリエステルフィルムに、他の色に着色されたフィルムまたは透明なフィルムを積層させ、2層以上の積層体とし、これを基材フィルムとして使用してもよい。

【0018】本発明において、積層膜とは、基材となるポリエステルフィルムの表面に積層構造的に形成されて存在する膜状のものをいう。該積層膜は、単一層であっても複数層からなるものであってもよい。

【0019】積層膜の厚みは、特に限定されないが、通常は0.01～5 μ mの範囲が好ましく、より好ましくは0.02～2 μ m、最も好ましくは0.05 μ m～0.5 μ mである。積層膜の厚みが薄すぎると接着性不良となる場合がある。

【0020】本発明における積層膜は、ポリエステルフィルムの少なくとも片面に形成され、アクリル樹脂を主たる成分とし窒素原子を有する官能基を含有するものであり、かつ、該積層膜の表面におけるN/C値(X線光電子分光法測定により求められる値)が0.01を超え0.1以下であることを特徴とする。

【0021】該積層膜を構成する主たる成分はアクリル樹脂であり、具体的には、積層膜構成全成分の70重量%以上を、好ましくは80重量%以上をアクリル樹脂が占めるものである。

【0022】該アクリル樹脂を構成するモノマー成分としては、特に限定するものではないが、例えば、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート(アルキル基としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、t-ブチル基、2-エチルヘキシル基、ラウリル基、ステアリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、ベンジル基、フェニルエチル基など)、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレートなどのヒドロキシ基含有モノマー、アクリ

ルアミド、メタクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-メチルメタクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、N-メチロールメタクリルアミド、N,N-ジメチロールアクリルアミド、N-メトキシメチルアクリルアミド、N-メトキシメチルメタクリルアミド、N-フェニルアクリルアミドなどのアミド基含有モノマー、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルメタクリレートなどのアミノ基含有モノマー、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどのエポキシ基含有モノマー、アクリル酸、メタクリル酸およびそれらの塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩など）などのカルボキシル基またはその塩を含有するモノマーなどを用いることができ、これらの1種もしくは2種以上を用いて共重合される。更に、これらは他種のモノマーと併用することができる。

【0023】ここで他種のモノマーとしては、例えば、アリルグリシジルエーテルなどのエポキシ基含有モノマー、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸およびそれらの塩（リチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩など）などのカルボキシル基またはその塩を含有するモノマー、無水マレイン酸、無水イタコン酸などの酸無水物を含有するモノマー、ビニルイソシアネート、アリルイソシアネート、スチレン、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル、ビニルトリスアルコキシシラン、アルキルマレイン酸モノエステル、アルキルフマル酸モノエステル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アルキルイタコン酸モノエステル、塩化ビニリデン、塩化ビニル、酢酸ビニルなどを用いることができる。また、変性アクリル共重合体、例えば、ポリエステル、ウレタン、エポキシなどで変性したブロック共重合体、グラフト共重合体なども使用可能である。

【0024】本発明において用いられる好ましいアクリル樹脂としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、n-ブチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリル酸、アクリロニトリルから選ばれる共重合体などがある。該アクリル樹脂の分子量は5万以上が好ましく、より好ましくは30万以上とすることが接着性の点で好ましい。

【0025】本発明では、該アクリル樹脂を水に溶解、乳化、あるいは懸濁させ、水系アクリル樹脂液として用いることが、環境汚染防止や塗布時の防爆性の点で好ましい。このような水系アクリル樹脂は、親水性基を有するモノマー（アクリル酸、メタクリル酸、アクリルアミド、ビニルスルホン酸およびその塩など）との共重合や反応性乳化剤や界面活性剤を用いた乳化重合、懸濁重合、ソープフリー重合などの方法によって作成すること

ができる。

【0026】該積層膜には窒素原子を有する官能基を含有させることが必要である。窒素原子を有する官能基を積層膜中に含有させるためには、特に限定されないが、①モノマーとして上記したアミド基含有モノマーやアミノ基含有モノマーを用いて共重合したアクリル樹脂を用いたり、②窒素原子を有する架橋剤を用いたり、③積層膜を窒素雰囲気下で放電加工処理したりする方法がある。なかでも、上記①、②及び③を併用することがさらに好ましい。

【0027】ここで、②窒素原子を有する架橋剤は、架橋剤の分子中に窒素原子を有するものであって、かつ、アクリル樹脂に存在するカルボキシル基やヒドロキシル基などの官能基と架橋反応しうるものであれば特に限定されないが、例えば、メチロール化あるいはアルキロール化した尿素系、メラミン系、アクリルアミド系、ポリアミド系樹脂、エポキシ化合物、イソシアネート化合物、オキサゾリン系化合物、アジリジン化合物、各種シランカップリング剤、各種チタネート系カップリング剤などが挙げられ、その量としてはアクリル樹脂100重量部に対して0.5～30重量部が好ましい。③積層膜に窒素雰囲気下での放電加工処理をすることによって、積層膜中に例えばアミノ基やイミノ基などの官能基を生成、導入させることができる。

【0028】本発明においては、積層膜表面における窒素と炭素との原子数比（N/C値）が0.01より大きく0.1以下である必要があり、このN/C値は、X線光電子分光法測定により求められる値である。このN/C値の条件を達成するためには積層膜を窒素雰囲気下で放電加工処理することが好ましい。この方法を用いると、積層膜表面に効率よく窒素原子を有する官能基を存在させることができる。該N/C値の好ましい範囲は0.01より大きく0.05以下であり、さらに好ましい範囲は0.01より大きく0.03以下である。該N/C値が小さすぎると積層膜表面に窒素原子を有する官能基が少な過ぎるので、各種被覆物との接着性を得ることができない。また、本発明の積層フィルムでは、積層膜表面におけるN/C値は光電子脱出角度を変更してもほとんど変化せず、積層膜表面から相当する深さまでの窒素原子を有する官能基の分布がほぼ均一であるものと考えられる。

【0029】従来技術では、主にアクリル樹脂と架橋剤との組み合わせからなる積層膜を形成することによって易接着性を付与していたが、本発明においては、アクリル樹脂を主たる成分とし窒素原子を有する官能基を含有する積層膜を形成したことに加え、窒素雰囲気下で放電加工処理することによって積層膜表面に窒素原子を有する官能基を特異的に存在させ、その表面におけるN/C値を前記範囲内とすることができ、各種被覆物との接着性を予期し得なかった程大幅に向上させることができ

た。すなわち、アクリル樹脂を主たる成分とし窒素原子を有する官能基を含有する積層膜を形成することのみでは達成できなかった水準まで各種被覆物との接着性を著しく向上させることができた。

【0030】一般にポリエステルフィルムに放電加工処理を施した場合、その処理強度が強くなるにつれ表面の濡れ性が向上するという現象が生じる。しかし、積層膜に特定のガラス転移温度（ T_g ）のアクリル樹脂を用い、この積層膜に窒素雰囲気下で強い放電加工処理を施した場合には、積層膜表面の濡れ性がほとんど変化することなく接着性を向上させることができる。すなわち、 T_g が0～50℃、より好ましくは10～40℃であるアクリル樹脂を用いて積層膜を形成した場合には、接着性の経時的低下がなく、耐ブロッキング性、造膜性などにも優れることになるので好ましい。

【0031】また、本発明においては、表面の濡れ性の指標として、表面自由エネルギーの極性成分の値を用いるが、積層膜表面における該極性成分が10～20mN/mであることが好ましく、12～18mN/mであることがさらに好ましい。特定の T_g のアクリル樹脂を用いたときには、積層膜表面の濡れ性、即ち表面自由エネルギー極性成分の値は放電加工処理によって殆ど変化しないから、放電加工処理後も表面自由エネルギー極性成分の値を上記の範囲内にすることができる。

【0032】このように放電加工処理による積層膜表面の濡れ性の変化がほとんど生じないことから、経時においても処理直後の優れた接着性を維持できる。これに対し、ポリエステルフィルムに放電加工処理を施して表面の濡れ性を向上させることにより接着性を向上させた場合には、放電加工処理後の時間の経過とともに表面の濡れ性が低下するという現象が生じ、接着性が経時的に低下し易い。即ち、放電加工処理後の該極性成分が上記の範囲より高くなって一時的に接着性が向上する場合があるが、この場合には経時においては接着性を維持することが困難である。

【0033】また、積層膜中には本発明の効果が損なわれない範囲内で、各種の添加剤、例えば、酸化防止剤、耐熱安定剤、耐候安定剤、紫外線吸収剤、有機の易滑剤、顔料、染料、有機または無機の微粒子、充填剤、帯電防止剤、核剤などが配合されていてもよい。特に、積層膜中に無機粒子を添加したものは、易滑性や耐ブロッキング性が向上するので更に好ましい。この場合、添加する無機粒子としては、シリカ、コロイダルシリカ、数珠状シリカ、アルミナ、アルミナゾル、カオリン、タルク、マイカ、炭酸カルシウムなどを用いることができる。用いられる無機粒子は、平均粒径0.001～5μmが好ましく、より好ましくは0.005～3μm、最も好ましくは0.01～2μmであり、積層膜中の樹脂に対する混合比は特に限定されないが、固形分重量比で0.05～10重量部が好ましく、より好ましくは0.

1～5重量部である。

【0034】本発明の積層ポリエステルフィルムを製造するに際して、ポリエステルフィルム上に積層膜を設ける方法としては、ポリエステルフィルムの製造工程中に基材フィルム上に積層膜形成塗液を塗布し、基材フィルムと共に延伸する方法が好適である。

【0035】例えば、溶融押し出しされた結晶配向前のポリエステルフィルムを長手方向に2.5～5倍程度延伸し、一軸延伸されたフィルムに連続的に積層膜形成塗液を塗布する。塗液が塗布されたポリエステルフィルムは、段階的に加熱されたゾーンを通過しつつ乾燥され、幅方向に2.5～5倍程度延伸される。更に、連続的に150～250℃の加熱ゾーンに導かれ結晶配向を完了させる方法（インラインコート法）によって、積層膜が設けられたポリエステルフィルムとすることができる。

【0036】本発明においては、積層膜形成塗液を塗布する前に、基材フィルムの表面（上記例の場合では、一軸延伸ポリエステルフィルム）にコロナ放電処理などを施し、該基材フィルム表面の濡れ張力を、好ましくは47mN/m以上、より好ましくは50mN/m以上とすることが、積層膜の基材フィルムとの接着性を向上させることができるので好ましい。

【0037】基材フィルムであるポリエステルフィルム上への塗液の塗布方法は、各種の塗布方法、例えば、リバースコート法、グラビアコート法、ロッドコート法、バーコート法、マイヤーバーコート法、ダイコート法、スプレーコート法などを用いることができる。

【0038】本発明法においては、塗布により形成された積層膜に窒素雰囲気下での放電加工処理を行うことが必要であり、該放電加工処理をする好ましい方法としては、ポリエステルフィルムの製造工程中に行う方法が好適である。なお、窒素雰囲気下とは、放電加工処理によって処理表面に有効に含窒素原子官能基が導入され得る雰囲気下であればよいが、好ましくは酸素濃度が10体積％以下、より好ましくは5体積％以下の雰囲気下である。酸素濃度が高い場合、通常の空気中の放電加工処理と同様になり、酸素原子に由来する官能基が選択的に処理表面に導入される傾向がある。

【0039】また、放電加工処理の処理強度としては、下記式で定義づけられる「E値」を用いることができる。このE値は、処理装置が異なった場合絶対値を単純に比較することはできず、例えば濡れ性を指標にしたマスターカーブを作成することにより比較することができる。本発明におけるE値は、高周波電源（PP700-248J型、米国PILLAR CORPORATION製）の装置を使用した場合の値で表記する。

【0040】 $E \text{ 値} = [(\text{印加電圧}) \times (\text{印加電流})] / [(\text{処理速度}) \times (\text{電極幅})]$

ここで、印加電圧（V）、印加電流（A）、処理速度（m/s）、電極幅（m）である。

【0041】放電加工処理時のE値は、本発明の効果が損なわれない範囲内で、適宜選択することができるが2500~60000 ($W \cdot s/m^2$) が好ましく、より好ましくは3500~30000 ($W \cdot s/m^2$) である。処理強度が弱過ぎる場合は、放電加工処理による効果が得られにくく、処理強度が強過ぎる場合は、処理表面が親水化しすぎる、あるいは処理表面にダメージを与えるなどの悪影響が起こりやすくなる。

【0042】次に、本発明の積層ポリエステルフィルムの製造方法について、ポリエチレンテレフタレート（以下、「PET」と略称する）を基材フィルムとした例について説明するが、これに限定されるものではない。

【0043】例えば、極限粘度0.5~0.8 dl/gのPETペレットを真空乾燥した後、押し出し機に供給し、260~300℃で溶融し、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度10~60℃の鏡面キャストドラムに巻き付けて、冷却固化せしめて未延伸PETフィルムを作成する。この未延伸フィルムを70~120℃に加熱されたロール間で縦方向（フィルムの進行方向）に2.5~5倍延伸する。このようにして得られた一軸延伸PETフィルムの少なくとも片面にコロナ放電処理を施し、該表面の濡れ張力を47 mN/m以上とし、その処理面に積層膜形成塗液を塗布する。次いで、積層膜形成塗液を塗布したフィルムをクリップで把持して70~150℃に加熱された熱風ゾーンに導き、乾燥した後、幅方向に2.5~5倍延伸し、引き続き160~250℃の熱処理ゾーンに導き、1~30秒間の熱処理を行ない、結晶配向を完了させる。この熱処理工程中において、必要に応じて幅方向あるいは長手方向に3~12%の弛緩処理を施してもよい。二軸延伸は、縦、横逐次延伸あるいは同時二軸延伸のいずれでもよく、また縦、横延伸後、縦、横いずれかの方向に再延伸してもよい。また、積層ポリエステルフィルムの厚みは特に限定されるものではないが、1~500 μm が好ましく用いられる。得られた積層ポリエステルフィルムの積層膜に窒素雰囲気下で放電加工処理を施す。

【0044】本発明の上記例において、基材フィルム中に、積層膜形成組成物、あるいはこれらの反応生成物から選ばれる少なくとも1種の成分を含有させることができる。この場合は、積層膜と基材フィルムとの接着性が向上する、積層フィルムの易滑性が向上するなどの効果がある。その成分の添加量は、1種であれ複数種であれ、その添加量の合計が5 ppm以上20重量%未満であることが、接着性、易滑性の点で好ましい。かかる成分を基材フィルムに含有させる方法としては、環境保護、生産性を考慮すると、該積層膜形成組成物を含む再生ペレットを用いる方法が好適である。

【0045】このようにして得られた本発明の積層ポリエステルフィルムにおいては、積層膜上に各種の印刷イ

ンキや紫外線硬化型樹脂など様々な被覆物を設けることができ、各種被覆物との接着性を保持することができるので、各種用途の基材フィルムとして広く用いることができる。例えば、本発明の積層ポリエステルフィルムは、ラベル、X線写真フィルム、テレホンカードやパチンコカードなどのプリペイドカード用、拡散板やプリズムフィルムやARフィルムなどの光学用フィルム、光記録カード、電気絶縁部材、オーディオ用やビデオ用やコンピューター用などの磁気テープ、ジアゾフィルム、蒸着フィルムなどの極めて広範な用途の基材フィルムとして用いることができる。

【0046】〔特性の測定方法および効果の評価方法〕本発明における特性の測定方法および効果の評価方法は次のとおりである。

【0047】(1) 積層膜の厚み

(株) 日立製作所製の透過型電子顕微鏡HU-12型を用いて積層ポリエステルフィルムの断面を観察し、得られた断面写真から積層膜の厚みを求めた。厚みは、測定視野内の10個の平均値とした。

【0048】(2) 接着性-1

得られた積層ポリエステルフィルムを23℃、65%RHの雰囲気下で24時間放置した後に、下記のインキA、インキBを用いて接着性を評価する。

・インキA：“ベストキュア”161墨 (T&K東華(株) 製)

・インキB：PETインキ9092黒 (十条ケミカル(株) 製)

インキAによる接着性評価方法：ロールコート法で積層膜上に約1.5 μm 厚みに、紫外線硬化型インキであるインキAを塗布した。その後、照射強度80 W/cmの紫外線ランプを用い、照射距離（ランプとインキ面の距離）12 cmで5秒間照射し、塗布されたインキAを硬化させた。接着性評価は以下の方法で行った。

【0049】インキAの硬化膜を、約1 kgの加重がかかるように爪でひっかいたときの、硬化膜の残存状態を評価した。このとき、◎：硬化膜が削れない、○：硬化膜がわずかに削れる、△：硬化膜の削れが著しい、×：硬化膜が容易に削れる、の4段階評価を行った。(◎)と(○)を接着性良好とした。

【0050】インキBによる接着性評価方法：専用希釈溶剤を用いてインキB/溶剤=10/1（重量比）の割合で希釈したインキBの液を、スクリーン印刷方式を用い積層膜上に約5 μm 厚みに塗布した。その後、熱風オーブンで60℃で5分間でインキB（溶剤型インキ）を硬化させた。接着性評価は以下の方法で行った。

【0051】インキBの硬化膜に1 mm²のクロスカットを100個入れ、ニチバン(株) 製セロハンテープをその上に貼り付け、ゴムローラーを用いて、荷重19.6 Nで3往復させ、押し付けた後、90度方向に剥離し、該硬化膜の残存した個数により4段階評価(◎：1

00、○：80～99、△：50～79、×：0～49)した。(◎)と(○)を接着性良好とした。

【0052】(3) 接着性-2

得られた積層ポリエステルフィルムを40℃、90%RHで1ヶ月間放置した後、上記(2)と同様にして、積層膜上にインキA、インキBを塗布し硬化させた層を設け、同様の接着性評価を行った。

【0053】(4) 表面自由エネルギー極性成分

表面自由エネルギーおよびその各成分(分散力、極性力、水素結合力)の値が既知の4種の液体として、水、エチレングリコール、ホルムアミド、ヨウ化メチレンを用い、23℃、65%RH下で、接触角計CA-D型(協和界面科学(株)製)にて、各液体の積層膜上での接触角を測定した。1つの測定面に対し5回測定を行いその平均値を接触角(θ)とした。この接触角の値および各液体の既知の値(Panzerによる方法IV(日本接着協会誌vol.15、No.3、p96に記載)の数値)から、拡張Fowkes式とYoungの式より導入される下記式を用いて各成分の値を計算した。

$$\left(\gamma_s^d \cdot \gamma_L^d\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^p \cdot \gamma_L^p\right)^{1/2} + \left(\gamma_s^h \cdot \gamma_L^h\right)^{1/2} = (1 + \cos \theta) / 2$$

ここで、 γ_L^d 、 γ_L^p 、 γ_L^h は、それぞれ測定液の分散力、極性力、水素結合力の各成分の値(既知)を表し、 θ は測定面上での測定液の接触角を表し、また、 γ_s^d 、 γ_s^p 、 γ_s^h は、それぞれ積層膜表面の分散力、極性力、水素結合力の各成分の値を表す。既知の値および θ を上記の式に代入して得られた連立方程式を解くことにより、測定面(積層膜表面)の3成分の値を求める。本発明においては、求められた極性力成分の値と水素結合力成分の値の和を表面自由エネルギー極性成分の値とした。

【0055】(5) ガラス転移温度(Tg)

セイコー電子工業(株)製ロボットDSC(示差走査熱量計)RDC220にセイコー電子工業(株)製SSC5200ディスクステーションを接続して測定した。DSCの測定条件は次のとおりである。即ち、試料10mgをアルミニウムパンに調整後、DSC装置にセットし(リファレンス：試料を入れていない同タイプのアルミニウムパン)、300℃の温度で5分間加熱した後、液体窒素中で急冷処理をする。この試料を10℃/分で昇温し、そのDSCチャートからガラス転移点(Tg)を検知する。

【0056】(6) X線光電子分光法

SSX-100(米国SSI社製)を用い、以下の条件にて、積層膜表面の測定を行い、窒素と炭素の原子数比であるN/C値を求めた。

励起X線：monochromatic AlK α 1, 2線(1486.6eV)、X線径：1mm、X線出力：10kV、20mA、光電子脱出角度：90°(検出深さ：約10nm)。

【0057】

【実施例】次に、実施例に基づいて本発明を説明するが、本発明は必ずしもこれらに限定されるものではない。

【0058】(実施例1)平均粒径0.4 μ mのコロイダルシリカを0.015重量%、平均粒径1.4 μ mのコロイダルシリカを0.005重量%含有するPETベレット(極限粘度0.63dl/g)を十分に真空乾燥した後、押し出し機に供給し285℃で熔融し、T字型口金よりシート状に押し出し、静電印加キャスト法を用いて表面温度25℃の鏡面キャストドラムに巻き付けて冷却固化し未延伸フィルムを作成した。この未延伸フィルムを88℃に加熱して長手方向に3.3倍延伸し、一軸延伸フィルム(基材PETフィルム)とした。この基材PETフィルムの表面に空気中でコロナ放電処理を施し、濡れ張力を55mN/mとし、その処理面に積層膜形成塗液を塗布した。この積層膜形成塗液には、下記組成からなるアクリル樹脂(アクリル1という)の水性エマルジョン液とオキサゾリンとを固形分重量比100/10で混合した水性液(濃度約5重量%)を用いた。

【0059】アクリル1：メチルメタクリレート(40モル%)、エチルアクリレート(58モル%)、アクリル酸(1モル%)、及びN-メチロールアクリルアミド(1モル%)を共重合したアクリル樹脂(Tg20℃)

オキサゾリン：オキサゾリン系架橋剤“エボクロス”WS-500((株)日本触媒製)

ついて、積層膜形成塗液を塗布した一軸延伸フィルムをクリップで把持しながら予熱ゾーンに導き、90℃で乾燥後、引き続き連続的に110℃の加熱ゾーンで幅方向に3.5倍延伸し、更に、225℃の加熱ゾーンで熱処理を施し、結晶配向の完了した積層PETフィルムとした。このとき、熱処理工程の後、窒素雰囲気下で放電加工処理を行った。なお、この放電加工処理は、窒素を1時間以上流し続けて作成した窒素雰囲気下で、高周波電源(PP700-248J型、米国PILLAR CORPORATION製)を用いることにより行い、その際のE値は15000(W·s/m²)とした。

【0060】得られた積層PETフィルムにおいて、基材PETフィルムの厚みは50 μ m、積層膜の厚みは0.08 μ mであった。この積層PETフィルムの特性等を表1に示す。

【0061】(実施例2)積層膜形成塗液を、下記アクリル2の組成からなるアクリル樹脂の水性エマルジョン液とメラミンとを固形分重量比100/30で混合した水性液に変更し、窒素雰囲気下での放電加工処理のE値を3600(W·s/m²)と変更した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。

【0062】アクリル2：メチルメタクリレート(4

0モル%)、エチルアクリレート(57モル%)、アクリル酸(1モル%)、N-メチロールアクリルアミド(1モル%)、アクリロニトリル(1モル%)を共重合したアクリル樹脂(Tg20℃)

メラミン：メチロール化メラミンのイソプロピルアルコール/水混合溶媒(25/75(重量比))液

【0063】(比較例1)窒素雰囲気下での放電加工処理を行わなかったこと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。窒素雰囲気下での放電加工処理を行わなかったことにより、積層膜表面におけるN/C値が小さく接着性に劣っていた。

(比較例2)放電加工処理を行う雰囲気を、窒素雰囲気下ではなく大気中と変更した(E値：15000(W・s/m²))こと以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。窒素雰囲気下での放電加工処理ではなかったことで、積層膜表面におけるN/C値が小さく接着性に劣っていた。

【0064】(比較例3)積層膜形成塗液を、下記アクリル3の組成からなるアクリル樹脂の水性エマルジョン液と実施例1で用いたオキサゾリンとを固形分重量比1

00/10で混合した水性液と変更し、窒素雰囲気下での放電加工処理のE値を30000(W・s/m²)と変更した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。窒素雰囲気下での放電加工処理により、表面自由エネルギー極性成分が大きな値となり経時後の接着性に劣っていた。

アクリル3：メチルメタクリレート(34モル%)、エチルメタクリレート(37モル%)、エチルアクリレート(14モル%)、アクリル酸(3モル%)、メタクリル酸グリシジル(7モル%)、N-メトキシメチルアクリルアミド(3モル%)、2-ヒドロキシエチルアクリレート(2モル%)を共重合したアクリル樹脂(Tg50℃)

【0065】(比較例4)積層膜を形成しなかったこと及び窒素雰囲気下での放電加工処理のE値を30000(W・s/m²)と変更した以外は、実施例1と同様に行った。結果を表1に示す。積層膜を形成しなかったことにより、接着性に劣っていた。

【0066】

【表1】

表 1

	積層膜の構成成分 (固形分重量比)	放電加工 処理時の E値 (W・s/m ²)	積層膜表面		積層フィルム			
			N/C値	表面自由エネ ルギー極性成 分(mN/m)	接着性-1		接着性-2	
					インキA	インキB	インキA	インキB
実施例1	アクリル1/オキサゾリン(100/10)	15000	0.017	15	◎	◎	◎	◎
実施例2	アクリル2/メラミン(100/30)	3600	0.015	15	◎	◎	◎	◎
比較例1	アクリル1/オキサゾリン(100/10)	0	0.007	16	○	×	○	×
比較例2	アクリル1/オキサゾリン(100/10)	15000	0.005	17	◎	×	◎	×
比較例3	アクリル3/オキサゾリン(100/10)	30000	0.010	22	◎	○	◎	×
比較例4	(積層膜を形成せず)	30000	0.113	29	×	△	-	-

【0067】

【発明の効果】本発明による積層膜を有するポリエステルフィルムは、紫外線硬化型インキのように硬化収縮を

伴うインキや溶剤型インキなどの各種被覆物との接着性を満足し保持し得る。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4F006 AA35 AB24 AB65 BA01 CA01
CA02 CA03 CA05 CA07 CA09
EA03
4F100 AK25B AK25C AK41A BA02
BA03 BA06 BA10A BA10B
BA10C BA16 CC00B CC00C
EA061 EH462 EH862 EJ371
EJ382 EJ422 EJ551 EJ553
EJ603 GB15 GB41 GB90
JA05B JA05C JA20B JA20C
JB01 JG00 JJ03 JK01 JL04
JL11 JN01 YY00B YY00C